

157121

公告本

申請日期	76. 11. 2
案 號	76106576
類 別	C07C

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	對 - 丁基化及辛基化，鄰 - 乙基化雙苯胺之新穎組成物	
二、發明 人	姓名	邵忠光 Chong-Kuang Shaw
	國籍	美國
	地址	美國俄亥俄州 44147 百老匯海茲西里居路 7980 號
三、申請人	姓名	固特里茲公司 The B.F. Goodrich Company
	國籍	美國
	地址	美國俄亥俄州 44313 亞克朗大使公園路 3925 號
77.6.18	代表人 姓名	尼古拉斯傑可來斯 Nicholas J. Calise

157121

發明名稱：對－丁基化及辛基化，鄰－乙基化雙苯胺之新
穎組成物

四 發明摘要：

本發明係關於一種用在有機物質降解，含有對－丁基化及辛基化，鄰－乙基化雙苯胺混合物的組成物。其於室溫下為液體，及特別做為橡膠，膠乳，石油基質及合成潤滑劑的抗氧化劑。

1985年7月5日在美國申請專利範圍第751838號

1986年9月19日在美國申請專利範圍第06/909,448號

五 發明說明：

本發明係關於對-丁基化及辛基化，鄰-乙基化雙苯胺混合物的抗氧化劑組成物，其於室溫下為液體，及特別做為石油基質和合成潤滑劑的抗氧化劑。

抗氧化劑係用來防止或抑制石油基質潤滑作用之有機物質的氧化作用。烷化的雙苯胺為已知的抗氧化劑，例如包括 4, 4'-雙(α , α -二甲苄基)雙苯胺及敘述於美國專利第 3,649,690 號其他化合物；2, 2'-二乙基-4, 4'-雙特辛基雙苯胺及敘於美國專利第 3,732,167 號其他化合物；2, 2', 4, 4'-四特丁基雙苯胺及敘於美國專利第 3,655,559 號其他化合物；和 p, p'-雙特辛基雙苯胺及敘於美國專利第 2,530,769 號的 p, p'-雙(α -苄乙基)雙苯胺。

對-及鄰-烷化的雙苯胺均使用上述 3,655,559 專利案所敘述的兩階段製程而製備成。第一階段中，利用第一烯烴烷化雙苯胺使雙苯胺(DPA)在鄰-(2, 2')位置之一或兩者烷化，再洗滌或分離中間體化合物；及第二階段中，使用第二烯烴對此化合物進行對-烷化。

另一種製備對-，鄰-烷化的雙苯胺方法為單階段製程，其鄰-烷化的中間體產物不需由反應混合物分離出，而在反應混合物中進行對-烷化以產生最後產物。此製程載於 1986 年 8 月 29 日共同申請的“鄰-，對-烷化的雙苯胺之改良製法”專利案中。揭露此申請案係為參考用。

使用已知烷化的雙苯胺為抗氧化劑，尤其為潤滑流體的

問題在於此化合物典型上均為固體，且均不能分散或溶解於聚合物或流體中。例如做為抗氧化劑的已知對-烷化雙苯胺為 4, 4'-雙-(α , α -雙苯乙基)雙苯胺 (Naugard 445)。此化合物於室溫下為固體。

當作抗氧化劑的其他已知對-, 鄰-烷化雙苯胺為 2, 2'-二乙基-4, 4'-雙特辛基雙苯胺 (OEPA)，其載於前述的 3,655,559 及 3,732,167 專利案中。純的 OEPA 化合物於約 63 °C (145.4 °F) 結晶。

對-烷化雙苯胺於室溫下為液體，係汽巴-嘉基公司在歐洲專利申請案第 0,149,422 號中的組成物混合體。此組成物為對-辛基化及對-丁基化雙苯胺的特定混合物，其中混合物中的 4, 4'-雙特辛基雙苯胺必須低於混合物總量的 30% 重量。在室溫下為液體的對-, 鄰-烷基化雙苯胺例如為 4, 4'-二壬基-2, 2'-二乙基雙苯胺 (Agerite NEPA)。

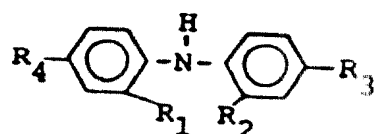
本發明標的為提供一種含有對-辛基化及丁基化，鄰-乙基化雙苯胺的新穎組成物，該組成物在室溫為液體，尤其是做為石油基質和合成潤滑劑的抗氧化劑。

本發明係在室溫下為液體的新穎組成物，其實質上包括 2, 2'-二乙基雙苯胺；4, 4'-雙特辛基-2, 2'-二乙基雙苯胺；4-特辛基-2, 2'-二乙基雙苯胺；4-特丁基-2, 2'-二乙基雙苯胺；4, 4'-二特丁基-2, 2'-二乙基雙苯胺；及 4-特丁基-4-特辛基-2, 2'-二乙基雙苯胺的混合物。該組成物係做為未飽和橡膠

，膠乳，石油基質及合成潤滑劑的抗氧化劑使用。

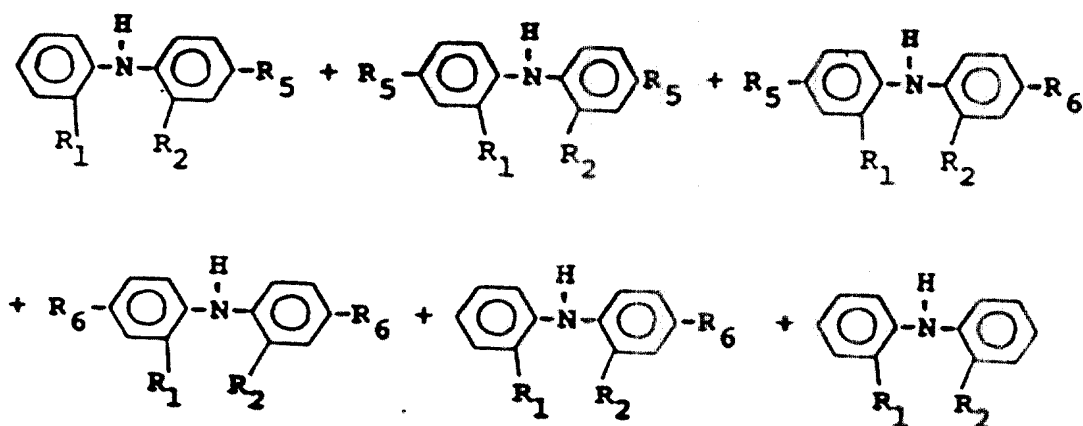
本發明係提供一種室溫下為液體，實質上包含對一丁基化及辛基化，鄰一乙基化雙苯胺混合物之組成物。組成物中的化合物均製自己知的，市售的雙苯胺 (DPA)，

$(C_6H_5)_2NH$ 。存於本發明組成物中的烷化雙苯胺係具有下式：



式中 R_1 及 R_2 均為氫或乙基，且至少 R_1 及 R_2 之一者為乙基； R_3 及 R_4 為氫或特丁基或特辛基，且至少 R_3 及 R_4 之一者為特丁基或特辛基。較佳為 R_1 及 R_2 均為乙基， R_3 及 R_4 均為特丁基及 / 或特辛基。

本發明較佳的組成物實質上包括下列六個烷化雙苯胺混合物：



式中 R_1 及 R_2 均為乙基， R_5 為特丁基及 R_6 為特辛基。

本發明組成物利用烷化雙苯胺的單階段製程而迅速製備，其製程包括 (1) 使雙苯胺和鋁反應形成一鋁錯合物；(2) 於鋁錯合物為觸媒存在下，以乙撐鄰一烷化雙苯胺而形成鄰

~~三烷化雙苯胺而形成鄰~~ - 乙基化雙苯胺中間體；(3) 添加鹵化氫到鄰 - 乙基化中間體；及(4) 於 Friedel-Crafts 鋁觸媒存在下，約 160 °C ~ 約 220 °C 溫度下，以雙異丁撐實質地對 - 烷化此鄰 - 乙基化雙苯胺。

單階段製程中，雙苯胺的鄰 - 乙基化作用係以約 2.0 ~ 約 2.5 莫耳乙撐 / 每莫耳雙苯胺比例混合乙撐和雙苯胺在密閉容器中施行。使用於鄰 - 乙基化作用的觸媒為利用雙苯胺和鋁金屬反應或使三氯化鋁和碱金屬如鈉金屬合併所形成的鋁錯合物。

鄰 - 乙基化作用可在常壓下，但典型地在高至 400 大氣壓的超壓下施行。此反應製程在消耗氣態乙撐時，藉由觀察壓力中的液滴而方便地繼續進行。

雙苯胺和乙撐反應形成 2, 2' - 二乙基雙苯胺時，亦可發現少量的 2 - 乙基雙苯胺及 2, 2', 6 - 三乙基雙苯胺，其均以最少量（低於 5 % 重量）存在。

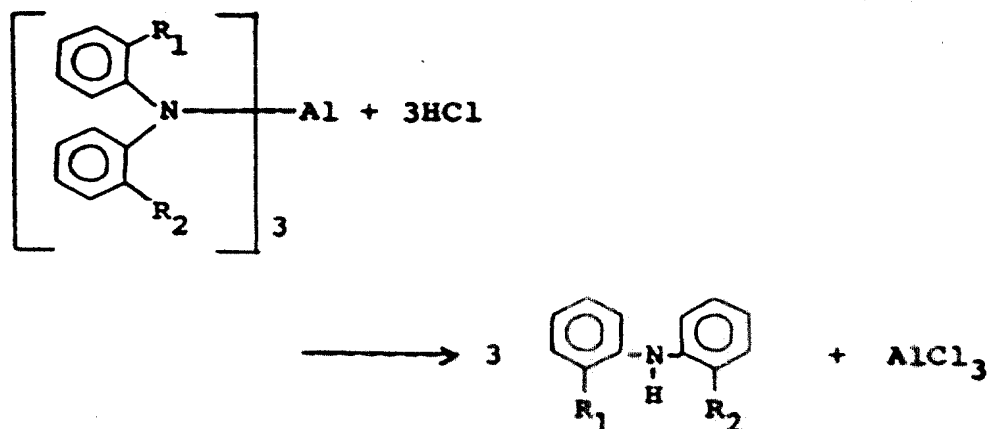
鄰 - 烷化作用的隨後步驟，係將中間體鄰 - 乙基化產物以氣態鹵化氫，其胺鹽或其合適的無水鹽類處理。合適的鹵化氫包括氯化氫，溴化氫，碘化氫，苯胺氫氯化物及二苯胺氫氯化物。氯化氫及其鹽類因為易於保存及使用而為最佳的鹵化氫。

鹵化氫使用量為鹵化氫對鋁錯合物（使用在鄰 - 乙基化作用階段）的約 3 : 1 莫耳比。可使用較多量的鹵化氫而不會有可逆效應發生。

以鹵化氫處理鄰 - 乙基化中間體會產生使用在對 - 烷化

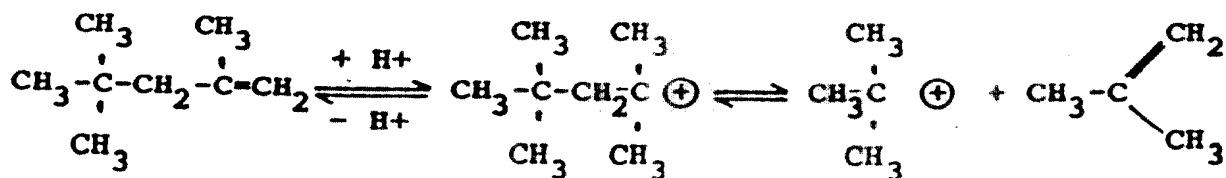
157121

作用步驟中的 Friedel-Crafts 鋁觸媒。以氯化氫產生 Friedel-Crafts 觸媒係依下列所揭露的機構進行：



施行鄰-乙基化雙苯胺的對-烷化作用後，隨即產生 Friedel-Crafts 觸媒。在對-烷化作用步驟中，鄰-乙基化中間體係和雙異丁撐反應。此步驟可將雙異丁撐充入反應器中及使此反應在約 160 °C ~ 約 220 °C，較佳為約 170 °C ~ 約 200 °C 溫度範圍施行而致達。反應壓力典型地在約 20 psig ~ 約 60 psig 範圍。

在 150 °C 溫度，於 Friedel-Crafts 觸媒存在下，平衡中所存在的雙異丁撐係如下式結構：



異丁撐和雙異丁撐的平衡奠定了本發明組成物——即對-丁基化及辛基化，鄰-乙基化雙苯胺的混合物形成的基礎。

本發明組成物實質上係 2, 2'-二乙基-雙苯胺；4-特辛基-2, 2'-二乙基雙苯胺；4, 4'-二辛基-2, 2'-二乙基雙苯胺；4-特丁基-4'-特辛基-2, 2'-

二乙基雙苯胺；4，4'-二特丁基-2，2'-二乙基雙苯胺；及4-特丁基-2，2'-二乙基雙苯胺等主要產物的混合體。但亦發現少量的4-特辛基-2，2'，6'-三乙基雙苯胺及4，4'-二特辛基-2-乙基雙苯胺和微量的4，4'-二特辛基-2，2'，6'-三乙基雙苯胺。

這些衍自對-烷化反應的產物有時是附屬物。首先雙異丁撐在對-位置上烷化雙苯胺。由於Friedel-Crafts反應均為可逆的，雙異丁撐可在對-位置上去烷化且為異丁撐取代而產生對-特丁基化的化合物。對-丁基化合物均較對-辛基化合物更為安定，因此，它們的存在隨時間而增加。例如，反應在190℃的第一個小時期間，最初的對-烷化產物主要為4，4'-二特辛基-2，2'-二乙基雙苯胺和4-特辛基-2，2'-二乙基雙苯胺。由於4，4'-二特辛基化合物具約63℃熔點，因而需要降低此化合物在最後混合物所佔的量至低於整個組成物重量的約50%。在190℃約2小時後，4，4'-二特辛基化合物的量降低，且4-特丁基化-4'-特辛基化和4，4'-二特丁基化合物的量增加。約4小時後，產物組成物變得相當安定。

對-烷化反應完成後，組成物可使用任何傳統的技藝由最後反應混合物分離出。例如，可將未反應的雙異丁撐排出，用溫和的苛性溶液洗滌此反應混合物來移除觸媒，且此粗產物藉由真空分餾加以純化。

本發明組成物的固體化溫度為低於0℃，其物理特徵係不可預期且為有利的結果。在生產及隨後操作期間，低溫

減少了本發明的處理困難。

本發明組成物可以約 0.01 % ~ 約 10.0 % 或更多重量組成物的量，基於有機物質重量，做為有機物質的抗氧化劑；更佳地，含有約 0.1 % ~ 約 5 % 重量組成物的有機物質，基於有機物質重量。使用在任何特別有機物質的組成物正確量將隨有機物質和所使用物質的外在條件的重要性而變化。

當作抗氧化劑使用的本發明組成物之有機物質族群為未飽和橡膠如天然橡膠，SBR 橡膠，聚異戊間二烯橡膠，丁二烯橡膠及類似者；和膠乳如丁二烯膠乳，SB 膠乳及類似者。極為有用抗氧化劑的本發明組成物之特別有機物質為石油基質及合成的潤滑劑。此組成物為液體且可混合於及迅速分散於這些潤滑劑中，產生良好的氧化保護作用。

下列實例均用來說明本發明，非限制本發明範圍：

實例 1：於一乾的 500 毫升 3 - 頸圓底瓶中添加 200 克雙苯胺，3.78 克三氯化鋁及 1.9 克鈉。將混合物溫熱至 130 °C 且於 140 °C 維持 2 小時之後不再逸出氫氣，再將混合物轉移至不銹鋼熱壓器。抽成真空後，以乙撐加壓此熱壓器且加熱至 200 °C。乙撐壓力保持在 50 psig 6 小時。冷卻此反應混合物至室溫，以 3.1 克氯化氫氣體處理。添加 241 克雙異丁撐，再加熱此反應混合物至 190 °C，保持在此溫度約 4 小時。排出未反應的雙異丁撐，收集 247 克的液體產物，以稀釋的鹼性溶液洗滌以除去觸媒。此組成物於室溫下為液體，利用真空分餾純化來移除如未反應的

雙異丁撐低沸點成分。由 HPLC 分析知最後組成物包括 (重量 % 計之) 10.3 % 2, 2'-二乙基雙苯胺, 16.4 % 4-特丁基-2, 2'-二乙基雙苯胺, 8.8 % 4, 4'-二特丁基-2, 2'-二乙基雙苯胺, 25.2 % 4-特辛基-2, 2'-二乙基雙苯胺, 19.5 % 4-特丁基-4'-特辛基-2, 2'-二乙基雙苯胺, 及 13.3 % 4, 4'-二特辛基-2, 2'-二乙基雙苯胺。

實例 2 : 於一 845 毫升的熱壓器充入 225 克如上所製之 2, 2'-二乙基雙苯胺, 179 克雙異丁撐及 5 克三氯化鋁。加熱此反應混合物至 190 °C 約 2 小時。粗產物以 200 毫升水, 200 毫升 1 % 的 NaOH 洗滌, 再以 200 毫升的水沖洗之。由 HPLC 分析知組成物係由 (重量 % 計之) 6.4 % 2, 2'-二乙基雙苯胺, 12.8 % 4-特丁基-2, 2'-二乙基雙苯胺, 20.6 % 4-特辛基-2, 2'-二乙基雙苯胺, 8.0 % 4, 4'-二特丁基-2, 2'-二乙基雙苯胺, 24.9 % 4-特丁基-4'-特辛基-2, 2'-二乙基雙苯胺及 19.6 % 4, 4'-二特辛基-2, 2'-二乙基雙苯胺所組成者。

實例 3 : 氧化作用試驗中, 添加 0.35 重量 % 製自實例 1 的組成物至引擎油中, 並在 160 °C, 90 psi 氧壓下 (使用金屬觸媒), 利用類似於 ASTM D-2272 的旋轉彈試驗 (rotary bomb test) 程序試驗之。試驗結果顯出含有製自實例 1 的本發明組成物之引擎油效果較佳, 且持續 95 分鐘, 其較含有已知抗氧化劑 - OEPA 即 4, 4'-二特辛基-

157121

2, 2'-二乙基雙苯胺的相同引擎油在試驗中持續 80 分鐘為長；含有本發明組成物的引擎油亦較含有另一已知抗氧化劑 - 4, 4'-二壬基雙苯胺（於室溫為液體）的相同引擎油在此試驗中僅持續 77 分鐘為佳。

157121

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

第 76106576 號「對 - 丁基化及辛基化，鄰 - 乙基化雙苯胺之新穎組成物」專利案 (80年 2月 修正)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

案

訂

線

1. 一種在室溫下為液體的組成物，以重量計之實質上包括：

6.4% ~ 10.3% 2, 2'-二乙基雙苯胺；

12.8% ~ 16.4% 4 - 第三丁基 - 2, 2'-二乙基雙苯胺；

8.0% ~ 25.2% 4 - 第三辛基 - 2, 2'-二乙基雙苯胺；

8.8% ~ 20.6% 4, 4'-雙第三丁基 - 2, 2'-二乙基雙苯胺；

19.5% ~ 24.9% 4 - 第三丁基 - 4'-第三辛基 - 2, 2'-二乙基雙苯胺；及

13.3% ~ 19.6% 4, 4'-雙第三辛基 - 2, 2'-二乙基雙苯胺。

2. 一種組成物，包括對氧化惡化敏感的石油基質或合成潤滑劑，及約 0.01 ~ 約 10% 重量的申請專利範圍第 1 項組成物，以石油基質或合成潤滑劑重量計之。

3. 一種於室溫為液體，包括對 - 丁基化及辛基化，鄰 - 乙基化雙苯胺混合物的組成物，其可由 (1) 於鋁錯合物存在下，使二苯撐胺和乙撐首先反應；(2) 添加鹵化氫至首先反應的中間體產物；(3) 於 Friedel-Crafts 觸媒存在下，約 160℃ ~ 約 220℃ 溫度，使自首先反應的中間體產物和雙異丁撐反應，及 (4) 回收最後產物。